(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7367316号
(P7367316)

(45)発行日　令和5年10月24日(2023.10.24)

(24)登録日　令和5年10月16日(2023.10.16)

(51)国際特許分類		FI	
C08F 290/06 (2006.01)		C08F	290/06
C08L 83/04 (2006.01)		C08L	83/04
C08K 5/101(2006.01)		C08K	5/101
C08K 5/103(2006.01)		C08K	5/103
C08J 7/054(2020.01)		C08J	7/054

請求項の数　7　（全13頁）

(21)出願番号　特願2019-57627(P2019-57627)
(22)出願日　平成31年3月26日(2019.3.26)
(65)公開番号　特開2020-158585(P2020-158585A)
(43)公開日　令和2年10月1日(2020.10.1)
審査請求日　令和4年3月16日(2022.3.16)

(73)特許権者　000006035
三菱ケミカル株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目１番１号
(74)代理人　100165179
弁理士　田▲崎▼ 聡
(74)代理人　100142309
弁理士　君塚 哲也
(74)代理人　100140774
弁理士　大浪 一徳
(72)発明者　井上 祐太
東京都千代田区丸の内一丁目１番１号
三菱ケミカル株式会社内
(72)発明者　真田 美希
東京都千代田区丸の内一丁目１番１号
三菱ケミカル株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　高滑水性活性エネルギー線硬化性組成物及び樹脂成形品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

イオン性基とポリシロキサン構造を有するポリシロキサン化合物Ａ、ウレタン（メタ）アクリレートＢ、多官能（メタ）アクリレートＣを含み、前記ウレタン（メタ）アクリレートＢの配合量が、前記ウレタン（メタ）アクリレートＢ及び前記多官能（メタ）アクリレートＣの総量であるラジカル重合性化合物の総量１００質量部に対して１０質量部以上４３質量部以下である活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項２】

前記活性エネルギー線硬化性組成物中のラジカル重合性化合物の二重結合当量が３ｍｍｏｌ／ｇ以上８ｍｍｏｌ／ｇ以下である請求項１に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項３】

前記ポリシロキサン化合物Ａの配合量が、ラジカル重合性化合物の総量１００質量部に対して０．１質量部以上１０質量部以下である請求項１又は２に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項４】

前記多官能（メタ）アクリレートＣの配合量が、前記ラジカル重合性化合物の総量１００質量部に対して２０質量部以上９０質量部以下である請求項１～３のいずれか１項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項５】

前記ラジカル重合性化合物の総量１００質量部に対して、紫外線吸収剤を０．５質量部

以上２０質量部以下含む請求項１～４のいずれか１項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。
【請求項６】
前記ラジカル重合性化合物の総量１００質量部に対して、ヒンダードアミン系光安定剤を０．１質量部以上５質量部以下含む請求項１～５のいずれか１項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。
【請求項７】
樹脂成形品の表面に、請求項１～６の何れか１項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物を有する樹脂成形品。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、活性エネルギー線の照射により硬化可能な硬化性組成物であって、滑水性の高い硬化物を樹脂成形品等の基材の表面に形成しうる硬化性組成物に関する。また、前記硬化性組成物の硬化物が形成されている樹脂成形品に関する。
【背景技術】
【０００２】
ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリメタクリルイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルスチレン樹脂等から製造された樹脂成形品は、軽量で耐衝撃性に優れているばかりでなく、透明性も良好である。これらの樹脂は、自動車用の各種ランプレンズ、グレージング、外装、計器類のカバー等の部材の材料に用いられている。
【０００３】
また近年、自動車などの車両において、前方の障害物や、車間距離を測定するために、車両の前面のエンブレムやフロントグリルの後側にミリ波レーダ装置が配置されている。
しかし、ミリ波は水による減衰が大きいため、ミリ波レーダ装置の前面のエンブレムやフロントグリル等表面には水滴がつかないことが求められている。
例えば、特許文献１には、ジメチルポリシロキサンを共重合したポリカーボネート樹脂をミリ波レーダ装置のカバーの表面に用いることが記載されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【文献】特開２０１６－８０４７９号
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
しかしながら、特許文献１記載の方法では、経時的に性能が劣化し初期の性能が維持できないという問題があった。
【０００６】
本発明はこれらの問題点を解決することを目的とするものであり、長期間、滑水性を維持できる活性エネルギー線硬化性組成物、及びその硬化物を有する樹脂成形品を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明の要旨は、イオン性基とポリシロキサン構造を有する共重合体A、ウレタン（メタ）アクリレートB、多官能（メタ）アクリレートCを含む活性エネルギー線硬化性組成物にある。
【発明の効果】
【０００８】
本発明によれば、長期間、滑水性及び外観に優れた硬化物を形成し得る活性エネルギー

線硬化性組成物、及びその硬化物を有する樹脂成形品を提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【０００９】
以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、（メタ）アクリロイルとは、メタクリロイルとアクリロイルの総称を意味する。同様に、（メタ）アクリレートとは、メタクリレートとアクリレートの総称を意味する。
【００１０】
本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、イオン性基とポリシロキサン構造を有する共重合体A、ウレタン（メタ）アクリレートＢ、多官能（メタ）アクリレートCを含む。
【００１１】
＜イオン性基とポリシロキサン構造を有する共重合体Ａ＞
前記活性エネルギー線硬化性組成物は、硬化物の表面の滑水性を向上させる点から、イオン性基とポリシロキサン構造を有する共重合体Ａを含む。
前記共重合体Ａは主鎖がポリシロキサン構造を有している。
前記イオン性基としては、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、ピロリジニウムカチオン等のカチオン種を挙げることができる。
中でもイオン性基の安定性の点でアンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオンが好ましい。
【００１２】
前記ポリシロキサン構造及びイオン性基を有する共重合体としては、信越化学工業（株）社製のＸ－４０－２４５０、Ｘ－４０－２７５０、Ｘ－４８－９０００等を挙げることができる。
【００１３】
前記組成物中の共重合体Ａの配合量は、ウレタン（メタ）アクリレートＢ及び多官能（メタ）アクリレートCの総量であるラジカル重合性化合物の総量１００質量部に対して０．１質量部以上１０質量部以下が好ましく、０．３質量部以上５質量部以下がより好ましい。共重合体Ａの配合量は多いほど滑水性が向上し、また共重合体Ａの配合量は少ないほど塗膜の透明性が向上する。
【００１４】
＜ウレタン（メタ）アクリレートＢ＞
前記活性エネルギー線硬化性組成物は、ラジカル重合性化合物として、ポリオールとジイソシアネートとヒドロキシル基を含有するモノ（メタ）アクリレートとから合成されるウレタン（メタ）アクリレートＢを含有する。ウレタン（メタ）アクリレートＢを用いることにより、前記組成物の硬化物の強靭性及び耐候性を向上することができる。
【００１５】
前記ウレタン（メタ）アクリレートＢの合成に使用するポリオールは特に限定されないが、その具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、グリセリン等のアルキルポリオール及びこれらのポリエーテルポリオール；多価アルコールと多塩基酸から合成されるポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール等のポリエステルポリオール、多価アルコールと炭酸エステルのエステル交換反応から合成されるポリカーボネートポリオール等が挙げられる。中でも耐候性の点からポリエステルポリオールやポリカーボネートポリオールが好ましく、ポリカーボネートポリオールがより好ましい。
【００１６】
前記ヒドロキシル基を含有するモノ（メタ）アクリレートの具体例としては、２－ヒドロキシエチルアクリレート，２－ヒドロキシエチルメタクリレート、２－ヒドロキシプロピルアクリレート、２－ヒドロキシプロピルメタクリレート、２－ヒドロキシブチルアクリレート、２－ヒドロキシブチルメタクリレート、４－ヒドロキシブチルアクリレート、４－ヒドロキシブチルメタクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートが挙

げられる。強靭性と硬度のバランスに優れる点から、炭素数４個以下のヒドロキシアルキル基を有するヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートが好ましく、２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシプロピルアクリレート、２－ヒドロキシブチルアクリレート、４－ヒドロキシブチルアクリレートがより好ましい。

【００１７】

前記ポリイソシアネート化合物の具体例としては、イソホロンジイソシアネート、２，２’－メチレンビス（シクロヘキシル）イソシアネート、メチルシクロヘキサン－２，４－ジイソシアネート、メチルシクロヘキサン－２，６－ジイソシアネート、１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン等のポリイソシアネート単量体等を挙げることができる。硬化物の耐候性の点から、イソホロンジイソシアネート及び１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンが好ましい。

【００１８】

ポリイソシアネートと、各種ジオールと、ヒドロキシル基を含有する（メタ）アクリレートとの反応は、ジラウリン酸ｎ－ブチル錫等の錫系触媒の存在下に、イソシアネート基とヒドロキシル基がほぼ当量になるように用いて、６０～８０℃で数時間加熱する方法を採用することができる。反応物は、一般に高粘度となることが多いので、反応中、又は反応終了後に、有機溶剤あるいは他のモノマーで希釈することが好ましい。

【００１９】

前記活性エネルギー線硬化性組成物中のウレタン（メタ）アクリレートＢの配合量は、ラジカル重合性化合物の総量１００質量部に対して１０質量部以上４３質量部以下が好ましく、１５質量部以上２９質量部以下がより好ましい。ウレタン（メタ）アクリレートＢの配合量は多いほど硬化物の耐候性及び空気雰囲気下での硬化性組成物の硬化性が向上し、またウレタン（メタ）アクリレートＢの配合量は少ないほど硬化物の耐摩耗性が向上する。

【００２０】

＜多官能（メタ）アクリレートＣ＞

前記活性エネルギー線硬化性組成物は、硬化物の表面硬度及び基材との密着性を更に向上させる点から、多官能（メタ）アクリレートＣを含むことが好ましい。前記多官能（メタ）アクリレートＣとしては、前記ウレタン（メタ）アクリレートＢ以外の多官能エチレン性不飽和化合物であれば特に限定されないが、屋外での使用において硬化物が着色しない点から、芳香族を含まない２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物が好ましい。前記化合物としては、例えば、ジ（メタ）アクリレート、３官能以上の多官能（メタ）アクリレート、ポリウレタンポリ（メタ）アクリレート、ポリエステルポリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【００２１】

前記ジ（メタ）アクリレートとしては、例えば、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、１，９－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（繰り返し単位ｎ＝２～１５）ジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（繰り返し単位ｎ＝２～１５）ジ（メタ）アクリレート、ポリブチレングリコール（繰り返し単位ｎ＝２～１５）ジ（メタ）アクリレート、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシジエトキシフェニル）プロパン、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート等が挙げられる。

【００２２】

前記３官能以上の多官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、カプロラクトンにより変性されたトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、カプロラクトンにより変性されたペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリ

スリトールテトラ（メタ）アクリレート、カプロラクトンにより変性されたペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、カプロラクトンにより変性されたジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、カプロラクトンにより変性されたジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、カプロラクトンにより変性されたジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【００２３】

前記ポリエステルポリ（メタ）アクリレートとしてはトリメチロールエタンとコハク酸及び（メタ）アクリル酸とを反応させたポリエステル（メタ） アクリレート等のポリエステルポリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【００２４】

前記多官能（メタ）アクリレートＣのその他の具体例としては、フタル酸、コハク酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、テレフタル酸、アゼライン酸、アジピン酸等の多塩基酸と、エチレングリコール、ヘキサンジオール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の多価アルコールと、（メタ）アクリル酸又はその誘導体と、を反応させて得られるポリエステル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

【００２５】

これらの中でも、硬化物の表面保護性能を向上させることができる点から、多官能（メタ）アクリレートＣとしては３官能以上の多官能（メタ）アクリレートが好ましく、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、カプロラクトンにより変性されたジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、カプロラクトンにより変性されたジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、カプロラクトンにより変性されたペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、カプロラクトンにより変性されたペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートが好ましい。硬化物の耐候性と耐擦傷性とを両立できる点から、多官能（メタ）アクリレートＣとしては、カプロラクトンにより変性されたジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、カプロラクトンにより変性されたトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート及びこれらの混合物が好ましい。

【００２６】

前記活性エネルギー線硬化性組成物中の多官能（メタ）アクリレートＣの配合量は、ラジカル重合性化合物の総量１００質量部に対して２０質量部以上９０質量部以下が好ましく、３０質量部以上８０質量部以下がより好ましい。多官能（メタ）アクリレートＣの配合量を２０質量部以上９０質量部以下にすることで、硬化物にした時の耐摩耗性と耐候性の両立が可能となる。

【００２７】

前記活性エネルギー線硬化性組成物のラジカル重合性化合物の二重結合等量は、前記組成物中に含まれる全てのラジカル重合性化合物の二重結合濃度の合計値を意味し、下の式の計算によって算出したものを配合物の割合で足し合わせることで計算することができる。

【００２８】

前記活性エネルギー線硬化性組成物の二重結合当量（ｍｍｏｌ／ｇ）＝Σ｛（各ラジカル重合性化合物のアクリロイル基数）×１０００×（組成物中の各ラジカル重合性化合物の質量分率）／（各ラジカル重合性化合物の分子量）｝

【００２９】

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物のラジカル重合性化合物の二重結合等量は、３ｍｍｏｌ／ｇ以上８ｍｍｏｌ／ｇ以下である。前記下限値以上であれば硬化収縮が大きく

なるために基材への密着性が悪くなる。また、前記上限値以下であれば架橋密度が小さくなるために耐擦傷性が不十分となる。

【００３０】

硬化収縮と耐擦傷性の点から、前記組成物のラジカル重合性化合物の二重結合等量は、５ｍｍｏｌ／ｇ以上７ｍｍｏｌ／ｇ以下が好ましい。

【００３１】

＜光重合性開始剤＞

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、硬化性の点から光重合開始剤を含むことが好ましい。前記光重合開始剤は紫外線によりラジカルを発生し、重合性モノマー及びオリゴマーを重合させるものであればいずれでも使用可能であり、組成物中で相溶性を考慮して適宜選択すればよく、特に限定されない。

【００３２】

前記光重合開始剤の具体例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、アセトイン、ブチロイン、トルオイン、ベンジル、ベンゾフェノン、ｐ－メトキシベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン、２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン、２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン、メチルフェニルグリオキシレート、エチルフェニルグリオキシレート、４，４－ビス（ジメチルアミノベンゾフェノン）、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、１－（４－イソプロピルフェニル）－２－ヒドロキシ－２－メチルプロパン－１－オン等のカルボニル化合物；テトラメチルチウラムジスルフィド等の硫黄化合物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス－２，４－ジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ジｔｅｒｔ－ブチルパーオキシド等のパーオキシド化合物；２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド化合物を挙げることができる。

【００３３】

中でも前記組成物の硬化性の点でベンゾフェノン、メチルフェニルグリオキシレート、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドが好ましい。これらは単独で使用しても、２種以上を併用してもよい。

【００３４】

前記組成物中の光重合開始剤の配合量は、ラジカル重合性化合物の総量１００質量部に対して、０．１質量部以上１０質量部以下が好ましく、１質量部以上５質量部以下がより好ましい。光重合開始剤の配合量が多いほど前記組成物の硬化性が向上し、光重合開始剤の配合量が少ないほど前記組成物の硬化物の透明性及び耐候性が向上する。

【００３５】

＜紫外線吸収剤＞

前記活性エネルギー線硬化性組成物は、硬化物の耐候性の点から紫外線吸収剤を含むことが好ましい。前記紫外線吸収剤としては、前記組成物に均一に溶解し、硬化物の耐候性が良好であれば特に限定されないが、前記組成物に対して溶解性が高く、硬化物の耐候性が良好である点から、トリアジン系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸フェニル系、安息香酸フェニル系のうちのいずれかの化合物から誘導される化合物であって、最大吸収波長が２４０ｎｍ以上３８０ｎｍ以下の範囲である紫外線吸収剤が好ましい。特に、前記組成物に多量に含有させることができる点から、ベンゾフェノン系の紫外線吸収剤がより好ましい。また、ポリカーボネート等の基材の黄変を防ぐことができる点から、トリアジン系及びベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤がより好ましい。

【００３６】

前記組成物中の前記紫外線吸収剤の含有量は特に限定されないが、共重合体Ａ、ウレタ

ン（メタ）アクリレートＢ及び多官能（メタ）アクリレートＣの合計量１００質量部に対して、紫外線吸収剤の含有量は０．５質量部以上２０質量部以下が好ましく、３質量部以上１５質量部以下がより好ましい。紫外線吸収剤の含有量が前記範囲内であれば、前記組成物の硬化性、及び前記組成物の硬化物の耐磨耗性が良好となる。また、前記組成物の硬化物の耐候性（耐黄変）が良好となる。

【００３７】

＜ヒンダードアミン系光安定剤＞

前記組成物が塗布される基材の紫外線による劣化を防ぐ点から、前記活性エネルギー線硬化性組成物は、ヒンダードアミン系光安定剤を含むことが好ましい。

【００３８】

前記ヒンダードアミン系光安定剤としては、公知のものを用いることができる。ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸と１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジノールとβ，β，β，β－テトラメチル－３，９－（２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５，５］）ウンデカン）ジエタノールとの縮合物、１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸と２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジノールとβ，β，β，β－テトラメチル－３，９－（２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５，５］）ウンデカン）ジエタノールとの縮合物、１，１－ジメチルエチルヒドロペルオキシドとオクタンとの縮合物（例えば、商品名：チヌビン１２３、ＢＡＳＦ社製）、２，４－ビス［Ｎ－ブチル－Ｎ－（１－シクロヘキシロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イル）アミノ］－６－（２－ヒドロキシエチルアミン）－１，３，５－トリアジン等が好ましい。また、分子内に（メタ）アクリロイル基を有するヒンダードアミン系光安定剤も使用できる。分子内に（メタ）アクリロイル基を有するヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、｛２，４－ビス［Ｎ－ブチル－Ｎ－（１－シクロヘキシルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イル）アミノ］－６－（２－ヒドロキシエチルアミン）－１，３，５－トリアジンと２－アクリロイルオキシエチルイソシアネートとの反応物が挙げられる。前記反応物は、例えば特開２００８－５６９０６号公報に記載の方法により製造することができる。これらの中でも、長期に亘り耐候性を維持できる点から、２，４－ビス［Ｎ－ブチル－Ｎ－（１－シクロヘキシロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イル）アミノ］－６－（２－ヒドロキシエチルアミン）－１，３，５－トリアジン、分子内に（メタ）アクリロイル基を有するヒンダードアミン系光安定剤が好ましい。

【００３９】

前記組成物中のヒンダードアミン系光安定剤の含有量は特に限定されないが、共重合体Ａ、ウレタン（メタ）アクリレートＢ及び多官能（メタ）アクリレートＣの合計量１００質量部に対して、ヒンダードアミン系光安定剤の含有量は０．１質量部以上５質量部以下が好ましく、０．５質量部以上３質量部以下がより好ましい。前記ヒンダードアミン系光安定剤の含有量が前記範囲内であれば、硬化物の耐候性（耐クラック性）及び耐磨耗性が良好となる。

【００４０】

前記活性エネルギー線硬化性組成物は、表面硬度、耐熱性及び導電性向上の点から、無機フィラーを含むことが好ましい。前記無機フィラーとしては、前記組成物の硬化物の形状安定性、耐熱性、難燃性、絶縁性等の点から、シリカ、アルミナ、酸化チタン等の金属酸化物又はそれらの複合酸化物、前記金属酸化物又は前記複合酸化物をシランカップリング剤等で表面被覆した表面処理金属酸化物又は表面処理複合酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カリウム等の水酸化物等が好ましい。また、前記無機フィラーとしては、導電性向上の点から、金、銀、銅、ニッケル及びそれらの合金等の金属粒子、カーボン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、フラーレン等の導電性粒子並びにガラス、セラミック、プラスチック、金属酸化物等の核の表面に金属やＩＴＯ（酸化インジウムスズ）等を被覆した粒子等が好ましい。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。前記導電性粒子としては、導電性の点からアスペクト比が５以上

であることが好ましい。なお、アスペクト比は（長径）／（短径）から求められる値である。無機フィラーの粒子径としては、面積平均粒子径で１μｍ以下であることが光学的に好ましい。活性エネルギー線硬化性組成物への無機フィラーの配合量は、前記組成物の用途や要求される機械的強度、流動性等に応じて適宜調整することができる。無機フィラーの配合方法としては公知の方法を用いることができる。

【００４１】

前記活性エネルギー線硬化性組成物は、粘度を塗布方法に応じた粘度に調整する点から、有機溶剤を含むことが好ましい。前記有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール、シクロヘキシルアルコール、ジアセトンアルコール等のアルコール系溶剤；メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、カルビトール、ブチルカルビトール、ジエチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル系溶剤；「スワゾール１０００」（商品名、丸善石油化学（株）製）、「スーパーゾール１００」（商品名、新日本石油化学（株）製）、「スーパーゾール１５０」（商品名、新日本石油化学（株）製）、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；シクロヘキサン等の環状炭化水素系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；エチルアセテート、ｎ－ブチルアセテート、イソブチルアセテート、ｎ－アミルアセテート、プロピレングリコールアセテート等のアセテート系溶剤が挙げられる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。使用する有機溶剤は、基材の種類により適宜選択することが好ましい。例えば、基材としてポリカーボネートを使用する場合には、有機溶剤としてはイソブタノール等のアルコール系溶剤及び酢酸ｎ－ブチル等のエステル系溶剤を単独で、又は２種以上を組み合わせて用いることが好ましい。

【００４２】

塗布作業性の点から、前記組成物中の有機溶剤の含有量は、３０質量％以上８０質量％以下が好ましい。前記組成物をスプレー塗装する場合には、フォードカップＮｏ．４粘度計を用いて２０℃で１５秒以上３０秒以下の粘度となるように、有機溶剤を添加することが好ましい。

【００４３】

前記活性エネルギー線硬化性組成物は、必要に応じて、その他の成分として重合禁止剤、黄変防止剤、赤外線吸収剤、ブルーイング剤、顔料、レベリング剤、消泡剤、増粘剤、沈降防止剤、帯電防止剤、防曇剤等の各種の添加剤を含んでもよい。

【００４４】

前記活性エネルギー線硬化性組成物は、公知の撹拌機を用いて、前述の各成分を均一に混合することによって製造することができる。

【００４５】

前記活性エネルギー線硬化性組成物を基材上に塗布した後、活性エネルギー線を照射することにより架橋し、硬化物を形成することができる。前記組成物の基材に対する塗布量は、硬化物の膜厚が１μｍ以上５０μｍ以下となる量が好ましく、３μｍ以上４０μｍ以下がより好ましい。前記組成物の基材への塗布方法としては、バーコーターコート法、メイヤーバーコート法、エアナイフコート法、グラビアコート法、リバースグラビアコート法、マイクログラビアコート法、ハケ塗り法、スプレーコート法、シャワーフローコート法、ディップコート法、カーテンコート法、オフセット印刷法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、ポッティング等が挙げられる。また、粘度を調整するために前記組成物を加温してから塗布してもよい。

【００４６】

前記活性エネルギー線としては紫外線が好ましく、波長３４０ｎｍ以上３８０ｎｍ以下の紫外線がより好ましい。紫外線の光源としては、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ等を用いることができる。紫外線の照射量としては、例えば波長３４０ｎｍ以上３８０ｎｍ以下の紫外線で１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上５０００ｍＪ／ｃｍ^{2}以下とすることができ

る。活性エネルギー線は空気中で照射してもよく、窒素、アルゴン等の不活性ガス中で照射してもよい。

【００４７】

前記活性エネルギー線硬化性組成物を基材上に塗布した後、活性エネルギー線を照射する前に、加熱処理を施してもよい。加熱処理は、近赤外線ランプの照射、温風の循環等によって行うことができる。加熱処理を行う際、屋外で長期に渡り密着性を維持できる点から、炉内の基材表面温度（以下、加熱温度と示す）は４０℃以上９０℃以下、加熱時間は６０秒以上１８０秒以下であることが好ましい。加熱温度は５０℃以上７０℃以下、加熱時間は９０秒以上１２０秒以下であることがより好ましい。加熱温度が４０℃以上であることにより、塗膜内部の有機溶剤等を十分に除去でき、硬度、耐水性及び耐候性が向上する。また、加熱温度が９０℃以下であることにより、外観が良好となり、耐候性が向上する。加熱時間が６０秒以上であることにより、塗膜内部の有機溶剤等を十分に除去でき、硬度、耐水性及び耐候性が向上する。また、加熱時間が１８０秒以下であることにより、外観が良好となり、耐候性が向上する。

【００４８】

前記活性エネルギー線硬化性組成物は基材である各種樹脂成形品の表面の改質に使用することができる。基材である樹脂成形品としては、耐磨耗性や耐侯性等の改善が望まれている各種の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂等の合成樹脂を含む成形品等が挙げられる。前記合成樹脂としては、具体的には、ポリメチルメタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ＡＢＳ（アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン）樹脂、ＡＳ（アクリロニトリル－スチレン）樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリメタクリルイミド樹脂、ポリアリルジグリコールカーボネート樹脂等が挙げられる。前記合成樹脂としては、透明性に優れ、耐磨耗性の改良が強く望まれており、前記組成物の適用が特に有効である点から、ポリメチルメタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメタクリルイミド樹脂が好ましい。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。また、基材である樹脂成形品は、これらの樹脂を含むシート状成形品、フィルム状成形品、各種射出成形品であってもよい。

【００４９】

前記活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物は、滑水性及び外観に優れる。そのため、前記組成物をポリカーボネート樹脂成形品の表面に塗布し、活性エネルギー線を照射することにより、硬化物を形成した樹脂成形品は、自動車外装用ポリカーボネート樹脂成形品、自動車ヘッドランプレンズ用ポリカーボネート樹脂成形品、自動車樹脂ガラス用ポリカーボネート樹脂成形品等として好適に用いることができる。

【実施例】

【００５０】

以下に実施例及び比較例を掲げ、本発明について更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例中の測定評価は以下の方法で行った。

【００５１】

（１）初期滑落角

基材の表面に活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物を形成した樹脂成形品について、接触角計（ＤＭ－５００、協和界面科学（株）製）を用いて、滑落法により２０μＬの水の滑落角を求めた。初期滑落角は以下の基準で評価した。

「◎」：３０°以下で２０μＬの水が滑落する。

「○」：３０°よりも大きく５９°以下で２０μＬの水が滑落する。

「△」：５９°よりも大きく８５°以下で２０μＬの水が滑落する。

「×」：８５°以上で２０μＬの水が滑落しない。

【００５２】

（２）耐湿試験後の滑落角

基材の表面に活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物を形成した樹脂成形品について、５０℃、湿度９９％条件下で２４時間静置した後、樹脂成形品を取り出し、樹脂成形品の

表面に付着した水滴を取り除いたのち、（２）と同様の方法で２０μＬの水の滑落角を求めた。耐湿試験後の滑落角は以下の基準で判定した。

「◎」：５０°以下で２０μＬの水が滑落する。

「○」：５０°よりも大きく７０°以下で２０μＬの水が滑落する。

「△」：７０°よりも大きく９０°以下で２０μＬの水が滑落する。

「×」：９０°で２０μＬの水が滑落しない。

【００５３】

＜合成例１：ウレタンアクリレートＵＡ１の合成＞

保温機能付き滴下ロート、還流冷却器、撹拌翼及び温度センサーを装備した５リットルフラスコ内に、ジイソシアネートとしてジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアネート２モル、ジラウリン酸ｎ－ブチル錫３００ｐｐｍを仕込み、フラスコを温水浴で４０℃に加温した。保温機能付き滴下ロートを４０℃に加温した状態でジオールとして３－メチルペンタン構造を有するポリカーボネートジオール（数平均分子量８００、（株）クラレ製、商品名クラレポリオールＣ７７０）１モルを４時間かけて前記フラスコ内に滴下した。フラスコ内の液を４０℃にて２時間撹拌し、更に１時間かけて７０℃まで昇温させた。その後、ヒドロキシル基を含有するモノ（メタ）アクリレートとして２－ヒドロキシエチルアクリレート２モルを２時間かけて前記フラスコ内に滴下し、更にフラスコ内の液を２時間撹拌することでウレタンアクリレートＵＡ１（以下、ＵＡ１と略す。）を合成した。

【００５４】

（実施例１）

表１に示す配合比で活性エネルギー線硬化性組成物を調整した。前記組成物を、厚さ３ｍｍのポリカーボネート樹脂板（商品名：パンライトＬ－１２２５Ｚ、帝人化成（株）製）に、硬化後の硬化物の厚さが１０μｍになるようにスプレー塗装した。次いで、塗膜が形成された樹脂板をオーブン中で６０℃で３分間加熱処理することにより有機溶剤を揮発させた。その後、空気中で、高圧水銀ランプを用いて波長３４０ｎｍ以上３８０ｎｍ以下の紫外線を積算光量３０００ｍＪ／ｃｍ^{2}で塗膜に照射して塗膜を硬化させて活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物を得た。

【００５５】

得られた活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物が形成された樹脂成形品について、前述の各評価を行った。評価結果を表１に記載した。尚、表１中の活性エネルギー線硬化性組成物の各成分の欄の数値は質量部を意味する。また、表１中の略号は表２に示す化合物又は商品を意味する。

【００５６】

（実施例２～５、比較例１、２）

表１に示す材料及び配合比で活性エネルギー線硬化性組成物を調整し、実施例１と同様の条件で活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物を形成した樹脂成形品を得た。評価結果を表１に示す。

【００５７】

【表１】

	略号	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
共重合体A	X-40-2450	0.35	0.7					
	X-48-9000			0.33	0.5	0.67		
ウレタン（メタ）アクリレートB	UA1	11	11	11	11	11	11	11
多官能（メタ）アクリレートC	DPCA-20	22	22	22	22	22	22	22
光重合性開始剤	BNP	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	MPG	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	BDK	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
紫外線吸収剤	HHBT	3	3	3	3	3	3	3
ヒンダードアミン系光安定剤	チヌビン123	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15		
表面調整剤	KY-1203						0.51	
	BYK-333							0.99
フッ素系レベリング剤	PGM	59	59	59	59	59	59	59
シリコン系レベリング剤	ECA	2	2	2	2	2	2	2
合計		98.4	98.75	98.38	98.55	98.72	98.41	98.89
二重結合当量	(mmol/g)	5.58	5.58	5.58	5.58	5.58	5.58	5.58
(１)初期滑落角	(°)	45 ○	35 ○	40 ○	29 ◎	24 ◎	60 △	87 ×
(２)耐湿試験後滑落角	(°)	65 ○	50 ◎	58 ○	50 ◎	48 ◎	滑落しない ×	滑落しない ×

【００５８】

【表２】

略号	化合物又は商品名
X-40-2450	イオン性基を有するポリシロキサン化合物 （信越化学工業（株）製、商品名：X-40-2450）
X-48-9000	イオン性基とアクリロイル基を有するポリシロキサン化合物 （信越化学工業（株）製、商品名：X-48-9000）
UA1	合成例1で合成したウレタンアクリレート
DPCA-20	1分子あたり2個のカプロラクトンにより変性されたジペンタエリスリトールヘキサアクリレート （長江材料工業（株）製、商品名：ETERMER 2692）
BNP	ベンゾフェノン
MPG	メチルフェニルグリオキシレート
BDK	ベンジルメチルケタール
HHBT	2-［4-（2-ヒドロキシ-3-ドデシロキシ-プロピル）オキシ-2-ヒドロキシフェニル］-4,6- ［ビス（2,4-ジメチルフェニル）-1,3,5-トリアジン］ （BAFSジャパン（株）製、商品名：チヌビン400）
チヌビン123	デカンジカルボン酸と2,2,6,6-テトラメチル-1-オクトキシ-4-ピペリジノールとの ジエステル化合物と1,1-ジメチルエチルヒドロパーオキシドとオクタンとの反応生成物 （BAFSジャパン（株）製、商品名：チヌビン123）
KY-1203	フッ素系レベリング剤（信越化学工業（株）製、商品名：SUBELYN KY-1203）
BYK-333	シリコン系レベリング剤（ビックケミージャパン（株）製、商品名：BYK-333）
PGM	1-メトキシ-2-プロパノール
ECA	エチルカルビトールアセテート

【００５９】
表１に示す通り、比較例１、２の樹脂組成物は共重合体Ａの代わりに、フッ素系、シリコン系の添加剤を用いため、初期の滑落性及び耐湿試験後の滑落性が不良であった。
【産業上の利用可能性】
【００６０】
本発明の活性エネルギー線硬化性組成物から得られる硬化物は、自動車用の各種ランプレンズ、グレージング、外装、計器類のカバー等の部材の滑水性向上に有効である。

フロントページの続き

審査官　久保 道弘

(56)参考文献　国際公開第２０２０／１６２３２４（WO，Ａ１）
特開２０００－０８０１６９（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００７／１０５３９４（WO，Ａ１）
特開２００８－０３１４８１（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１８／１６３９２４（WO，Ａ１）
特開２０１６－０８０４７９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｆ ２９０／００ － ２９０／１４
Ｃ０８Ｌ　８３／００ －　８３／１６
Ｃ０８Ｋ　５／００ －　５／５９
Ｃ０８Ｊ　７／０４